

**Ю.И. Литвинец, В.М. Балакин,
В.А. Богданова, О.В. Дайлидко**
(Уральский государственный
лесотехнический университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИИЗОЦИАНАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Изучены свойства полиизоцианатных связующих и масс древесных прессовочных марки МДПО на их основе. Показано, что целесообразно применять полиизоцианаты в количестве 5-7% в виде ацетоновых растворов. Изучены физико-механические свойства МДПО и облицовочной плитки на основе полиизоцианатов отечественного и зарубежного производства.

Мелкие отходы (стружка, опилки, пыль), получаемые в основном от лесопильных и деревообрабатывающих станков (пиление, строгание, фугование, шлифование, фрезерование и т.п.), могут быть с успехом использованы для изготовления прессованных деталей. Технология получения изделий прессованием известна давно. Для прессования деталей различного назначения применяется измельченная древесина, пропитанная синтетическим связующим – масса древесная прессовочная (МДП). Согласно ГОСТ 11368-89 в качестве связующего в МДП применяются фенолоформальдегидные и мочевиноформальдегидные смолы. На основе стандартных МДП рядом предприятий страны производятся различные целлюлопрессованные изделия и детали. В основном это конструкционные и антифрикционные детали машин (вкладыши, втулки, ползуны, ролики и корпуса подшипников), детали тары, мелкие мебельные детали (ручки, вкладыши, опоры и т.п.), рукоятки инструментов, коробки, футляры и др., а также прессованные изделия и детали строительного назначения: погонажные изделия, наличники, вентиляционные решетки, детали окон, дверей, элементов встроенной мебели, паркетной и облицовочной плитки и т.п.

Изготовление перечисленных изделий и деталей из МДП позволяет резко сократить число технологических операций, создать наиболее благоприятные условия для механизации и автоматизации производственного процесса и, таким образом, существенно повысить производительность труда. При этом повторно используются отходы древесины, что снижает себестоимость продукции и обеспечивает получение значительного экономического эффекта. Практически не ограничена сырьевая база древесных отходов.

Однако несмотря на возможные большие объемы потребления производство изделий и деталей из МДП, прежде всего для мебельного и строительного производства, не нашло широкого применения. Это объясняется

прежде всего высокой токсичностью применяемых связующих - феноло-формальдегидных и мочевиноформальдегидных смол. Эти связующие содержат свободный формальдегид (до 1%), фенол (до 0,5%) и даже после отверждения в готовых изделиях способны выделять эти вредные для человека вещества в количествах, превышающих требования Минздрава, причем выделение токсичных веществ в окружающую среду происходит длительное время, усиливаясь при повышении влажности и температуры воздуха.

В данной работе в качестве связующего для измельченной древесины предлагается применять полиизоцианаты (ПИЦ). Полиизоцианатные связующие, по сравнению с другими, имеют ряд преимуществ: не выделяют вредных токсичных веществ, хорошо склеивают мелкие древесные частицы, с успехом могут быть использованы для изготовления изделий строительного назначения. Измельченная древесина, смешанная с полиизоцианатным связующим, по ряду признаков и свойств отличается от традиционных масс древесно-прессовочных, и относится к типу древесных полимерных композиций (ДПК). Расход полиизоцианатных связующих в несколько раз меньше, чем традиционных связующих, при сохранении высоких физико-механических показателей изделий, что свидетельствует о большей экономности производства МДПО.

Анализ литературы показывает, что применение ПИЦ в качестве связующего в МДП практически не изучено. В то же время по форме используемых древесных частиц, требованиям к физико-механическим показателям МДП существенно отличаются от древесных плит, и закономерности, полученные для последних, не могут полностью использоваться для МДП, особенно марки МДПО (из опилок). Для древесно-полимерных композиций типа МДПО необходимо определение оптимального расхода связующего с учетом требований ГОСТ, исследование и, если необходимо, изменение технологических свойств полиизоцианатных связующих.

В качестве связующего для измельченной древесины использовали однокомпонентные полиизоцианаты: отечественный полиизоцианат марки А (ПИЦ А) и полиизоцианат фирмы "Bayer AG" (ФРГ) под торговым названием Desmodur VP PU 1520 A20L.

В качестве древесного наполнителя применяли опилки – отходы от деревообрабатывающих станков: породный состав смешанный - сосна, береза; фракционный состав - фракция после просеивания отходов от деревообрабатывающих станков на сите 5,2 мм и оставшаяся на сите 2,8 мм; влажность: 5 – 10 %.

МДПО получали смешением опилок с влажностью 5-6% со связующим в смесителе планетарного типа. Из полученной композиции прессовали стандартные образцы согласно ГОСТ 11368-89.

Исследование растворов полиизоцианатов

Связующие смешиваются с древесным наполнителем обычно в смеси-теле, для равномерного распределения по поверхности древесных частиц связующие должны иметь оптимальную вязкость.

Вязкость товарных полиизоцианатов по вискозиметру ВЗ-246 при 20°C составляет: ПИЦ А – 82 с; Desmodur VP PU – 219 с.

Это значительно больше, чем требуется при нанесении методом распыления (20...40 с). В связи с этим была изучена возможность использования органических растворителей для приготовления рабочего раствора связующего с условной вязкостью в пределах 20-40 с по вискозиметру ВЗ-246 (ГОСТ 9070-75).

Для предварительного отбора растворителя был проведен следующий эксперимент: в пробирку помещали 5 мл полиизоцианата, добавляли 1,5 мл растворителя, тщательно перемешивая стеклянной палочкой. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 6 ч. Периодически визуально в проходящем свете оценивали однородность полученного раствора, выделение газообразных продуктов, изменение вязкости и т.п.

Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Растворимость полиизоцианатов в растворителях

Растворитель	Поведение ПИЦ в растворителе
Ацетон	Однородный раствор, медленное нарастание вязкости
Этанол	Через 5 мин после добавления растворителя идет разогрев массы с выделением газа (бурно), масса желатинизируется, затем отверждается
Циклогексанон	Через 3 ч после добавления растворителя в массу происходит медленное выделение газа, вязкость постепенно нарастает
1,4-диоксан	Через 35 минут после добавления растворителя идет выделение газа (не интенсивно), масса желатинизируется
Вода	Не смешивается

На основании полученных результатов в качестве растворителя был выбран ацетон. В процессе эксперимента было отмечено постепенное нарастание вязкости ацетоновых растворов ПИЦ. Для подтверждения этого получена зависимость условной вязкости растворов (100 мл ПИЦ + 25мл ацетона) от времени (рис. 1).

Графики зависимостей на рис. 1 показывают, что вязкость ацетоновых растворов ПИЦ со временем возрастает, однако в течение шести часов она не превышает технологических требований.

При выдержке растворов полиизоцианатов в течение 24 ч в открытой емкости вязкость раствора полиизоцианата марки А составляет 46 с, а вязкость Desmodur VP PU измерить не удастся, так как в растворе появляются комочки, которые застревают в отверстии вискозиметра.

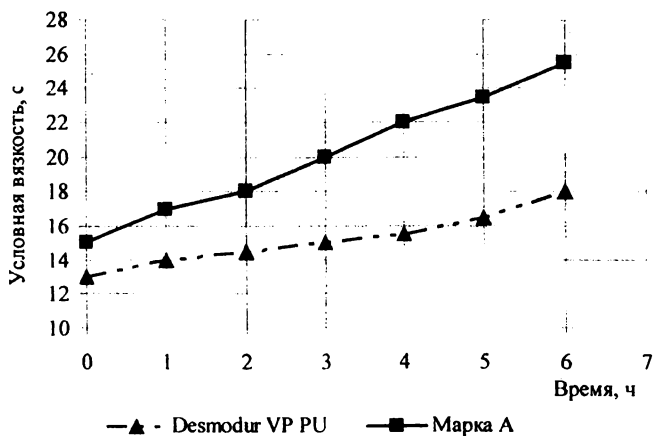


Рис. 1. Изменение вязкости растворов полиизоцианатного связующего во времени

Для определения минимально возможного количества ацетона получена зависимость условной вязкости ацетоновых растворов ПИЦ от массовой доли ацетона (рис. 2).

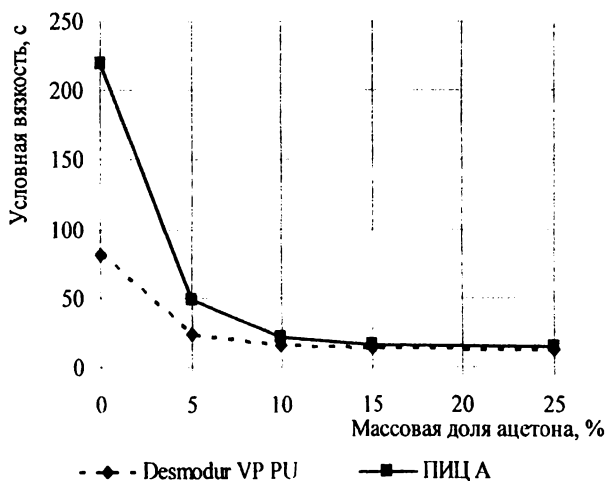


Рис. 2. Зависимость вязкости растворов связующего от массовой доли ацетона

Анализируя данные рис. 2 можно принять для обоих полиизоцианатов массовую долю ацетона примерно 5%. Это обеспечивает получение растворов с приемлемой для технологии осмоления древесных частиц вязкостью.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что для получения рабочих растворов полиизоцианатных связующих целесообразно использовать в качестве растворителя ацетон, причем его количество очень небольшое – не более 5 мас. проц. Небольшой объем добавляемого в полиизоцианат ацетона не приводит к ухудшению таких эксплуатационных свойств связующего, как пожароопасность, токсичность и т.п.

Исследование свойств МДПО на основе полиизоцианатных связующих

Физико-механические свойства МДПО из древесных опилок и полиизоцианатов в товарном виде и в виде ацетонового раствора были изучены по стандартным методикам на МДПО по ГОСТ 11368-89.

Расход связующего составлял 1, 3, 5, 7 % 100%-го вещества от массы абсолютно сухой древесины.

Исследовались следующие стандартные физико-механические показатели ДПК: текучесть пресс-материала по приведенному диаметру диска, прочность при изгибе, водопоглощение. Каждый показатель определен по результатам испытаний шести образцов.

По данным определения построены графики соответствующих зависимостей (рис. 3), анализ которых позволяет сделать следующие выводы.

При применении в качестве связующего раствора полиизоцианата физико-механические показатели ДПКМ существенно лучше по сравнению с применением товарных ПИЦ (без растворителя). Текучесть по диску практически одинакова и для товарного полиизоцианата и для раствора полиизоцианата, причем значения показателя текучести низкие.

Улучшение основных физико-механических показателей ДПКМ на основе ацетонового раствора ПИЦ объясняется более равномерным распределением связующего по поверхности древесных частиц. Учитывая небольшое количество требуемого ацетона (5%), можно рекомендовать использование рабочего ацетонового раствора полиизоцианатов.

Также по данным рисунков можно заключить, что при увеличении расхода раствора связующего и товарного связующего все физико-механические показатели ДПКМ улучшаются. При этом наиболее оптимальным является 5%-ный расход связующего как для ПИЦ А, так и для Desmodur VP PU в товарном виде и в виде раствора в ацетоне.

Сравнение физико-механических показателей (см. рис. 3) показывает, что они практически одинаковы у ДПКМ на основе ПИЦ А и Desmodur VP PU, т.е. как связующие эти полиизоцианаты практически не отличаются.

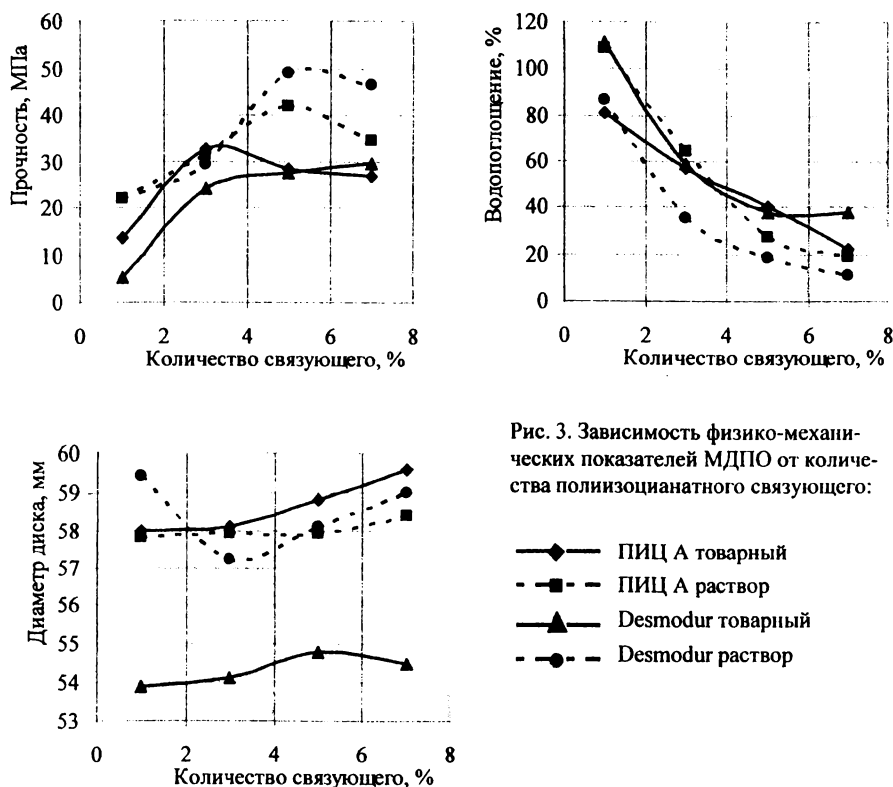


Рис. 3. Зависимость физико-механических показателей МДПО от количества полиизоцианатного связующего:

- ◆— ПИЦ А товарный
- ПИЦ А раствор
- ▲— Desmodur товарный
- Desmodur раствор

Учитывая, что ПИЦ А отечественного производства значительно дешевле импортного Desmodur VP PU, использование ПИЦ А в качестве связующего в МДПО следует признать экономически более выгодным.

Изучение жизнеспособности ДПК на основе раствора полиизоцианатов и отходов деревообработки

Под жизнеспособностью пресс-композиции понимают время, в течение которого ДПК (древесный наполнитель + связующее) может быть использована для прессования изделий без ухудшения физико-механических показателей. Жизнеспособность МДП на основе традиционных связующих (фенолоформальдегидных, карбамидоформальдегидных) достаточно велика – до 6 месяцев. Полиизоцианаты, как известно, способны реагировать с водой, содержащейся в древесине, с влагой воздуха, а также при обычной тем-

пературе с гидроксильными группами компонентов древесины. Следовательно, можно предполагать, что жизнеспособность ДПК на основе ПИЦ будет ограниченной, для технологических целей необходимо точно знать предельно допустимое время использования приготовленной пресс-массы.

Для определения времени жизнеспособности исследовали физико-механические показатели (прочность при изгибе и водопоглощение) ДПК на основе древесного опила и ацетонового раствора ПИЦ (5% ацетона) при разном времени использования пресс-композиции. Для этого готовили партию ДПК при расходе ПИЦ 5%, затем прессовали стандартные образцы на прочность и водопоглощение через следующие промежутки времени, ч: 0,25; 2,0; 24; 120.

Изменение физико-механических показателей ДПКМ во времени показано на рис. 4.

Анализ зависимостей рис. 4 показывает, что ДПК сохраняют полностью свои свойства не более двух часов с момента их получения. В дальнейшем резко снижаются водостойкость (повышается водопоглощение) и прочность при изгибе прессованных образцов. Максимально возможное предельное время использования пресс-композиций при допустимом снижении физико-механических показателей не может превышать 3-4 часов.

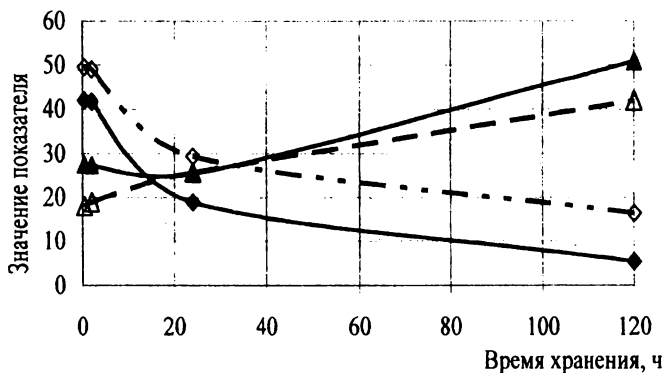


Рис. 4. Изменение физико-механических показателей ДПКМ на основе раствора ПИЦ (расход 5%) при хранении:

- ◆— ПИЦ А - прочность при изгибе, МПа
- ▲— ПИЦ А - водопоглощение, %
- ◇— Desmodur - прочность при изгибе, МПа
- △— Desmodur - водопоглощение, %

Таким образом, ДПК на основе полиизоцианатов должны быть использованы практически сразу после приготовления, они не могут долго храниться, транспортироваться.

Получение и свойства облицовочной плитки из древесных опилок и полиизоцианата

В качестве изделия из МДПО на основе полиизоцианата была получена плитка облицовочная из древесного пластика (ПОД).

ПОД представляет собой плитку стандартных размеров 150x150x0,6 мм, плотностью 900-1100 кг/м³, отпрессованную в стационарной обогреваемой пресс-форме из ДПК на синтетическом связующем.

Физико-механические показатели ПОД на основе ПИЦ (расход 5%) и на основе карбамидоформальдегидной смолы КФ-МТ-15 (расход 12%) приведены в табл. 2.

Водостойкость облицовочной плитки на основе ПИЦ А при его расходе 5% и на основе смолы КФ-МТ-15 одинакова, а прочность при изгибе у плитки с ПИЦ А почти на 23% выше. Внешний вид и качество поверхности у плиток на этих связующих одинаковы.

Таблица 2

Физико-механические показатели облицовочной плитки на основе древесных опилок и различных связующих

Показатель	ПИЦ марки А (5%)	КФ-МТ-15 (12%)
Прочность при изгибе, МПа	27,2	22,0
Разбухание по толщине за 24 ч, %	24,5	25,7
Водопоглощение за 24 ч, %	51,2	52,8
Плотность, кг/м ³	900	1000

Основные преимущества полиизоцианатов как связующих в древесных композиционных материалах (небольшой расход, нетоксичность) в наибольшей степени могут быть реализованы при их использовании в изделиях для строительства (плинтуса, наличники, облицовки, встроенная мебель и т. п.) и мебельной промышленности (ящики, накладные детали, полки, шкафчики и т.д.). Изделия для этих отраслей должны обязательно отделяться, так как декоративные свойства изделий из ДПК невысоки. Отделка изделий из ДПК может производиться в готовом виде традиционными способами (цветными эмалями, облицовыванием пленочными и листовыми материалами), что не должно вызывать каких-либо технологических сложностей, так как принципиально структура поверхности изделий из ДПК на основе ПИЦ не отличается от древесностружечных плит или древесно-слоистых пластиков.

Однако наиболее перспективна отделка изделий из ДПК в процессе прессования, когда одновременно формируется прессованное изделие и соз-

дается защитно-декоративное покрытие на его поверхности. Совмещенная с прессованием отделка может осуществляться только методом облицовывания, и наиболее подходящими для этого облицовочными материалами являются бумажно-смоляные пленки – ламинат, синтетический шпон; эластичный ДБСП «Элапласт»; некоторые виды термостойких полимерных пленок.

В данной работе изучено облицовывание бумажно-смоляными пленками в процессе изготовления прямоугольной плитки размерами 152x112x10 мм из древесных опилок фракции 2,8...5,2 мм и полиизоцианата марки А. Для облицовывания использовали следующие облицовочные материалы:

- ламинат для многослойного пресса; масса 290 г/м²;
- декоративный синтетический шпон отечественного производства марки А на основе бумаг различной толщины; масса 170; 230 г/м²;
- рулонный синтетический шпон отечественного производства марки РП; масса 190 г/м²;
- импортные тонкослойные бумажно-смоляные пленки высокой эластичности; масса 120 г/м².

Облицовочный материал, вырезанный по формату изделия, укладывали на поверхность засыпанной в горячую форму и выровненной пресс-массы, на пленку укладывали полированную металлическую пресс-прокладку, на нее нагретый до температуры прессования пунсон. Собранный пресс-форму помещали между плитами пресса с температурой 140...150 °С и прессовали в течение 4 мин при давлении 2,5 МПа. Пресс-форму разбирали в горячем виде, извлекали отпрессованную плитку и охлаждали до комнатной температуры. Через 24 ч проводили оценку состояния облицованной поверхности плитки визуально, а также адгезии покрытия методом крестообразного надреза.

Основной вывод по результатам этой части работы следующий:

облицовывание поверхности изделий из ДПК на основе полиизоцианатов вполне возможно и технологически осуществимо, при этом:

- для облицовывания изделий из ДПК на основе полиизоцианатов не пригодны тонкие бумажно-смоляные пленки;
- наилучшее качество покрытия дают бумажно-смоляные пленки массой 1 м² не менее 200 г, т.е. полученные из бумаги-основы массой не менее 130 г/м²;
- для получения высококачественного глянцевого покрытия можно использовать ламинат;
- нецелесообразно применять бумажно-смоляные пленки светлых тонов, более высокое качество покрытия получается при использовании имитации под красное дерево, дуб и т.п.

Используя эти рекомендации, проверена возможность облицовывания плитки ПОД бумажно-смоляными пленками: листовым синтетическим шпоном массой 280 г/м² и ламинатом для многослойного пресса.

Облицовывание лицевой стороны проводили одновременно с прессованием: на поверхность ДПК в горячей форме укладывали лист облицовочного материала, вставляли пуансон и прессовали по обычным режимам.

Защитно-декоративное покрытие из этих материалов придает плитке красивый внешний вид, адгезия покрытия высокая. При этом недостаточно четко проявляются декоративные элементы – пересекающиеся перпендикулярно выпуклые линии, которые плохо формируются и в необлицованной плитке из-за плохой текучести пресс-массы. Следовательно, поверхность облицовочной плитки должна быть гладкой, без выступающих декоративных элементов. Приведенные результаты позволяют заключить, что полиизоцианаты являются эффективным, малорасходным и нетоксичным связующим для ДКМ различного типа.

УДК 678.02+678.652'41'21

А.В. Торицин, В.М. Балакин
(Уральский государственный лесотехнический университет)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВРЕМЕНИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ НА СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНАМИ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ДСТП НА ИХ ОСНОВЕ

Реокинетическими исследованиями процесса отверждения связующих на основе смол, модифицированных полиэтиленполиаминами, с использованием в качестве отверждающего агента хлорида аммония, найдены величины времени гелеобразования и константы скорости реакции отверждения. Показано увеличение времени гелеобразования от количества модификатора. Получены линейные корреляционные закономерности влияния разветвленности, выделения формальдегида из отвержденных смол, радиусов НМЧ, содержания метилольных групп в олигомере на время гелеобразования. Найдены корреляционные зависимости времени гелеобразования на свойства древесностружечных плит (выделение формальдегида из плит, предел прочности при изгибе и разбухание по толщине).

Как известно из литературы [1-3], модификация полиэтиленполиамины (ПЭПА) в процессе синтеза приводит к изменению физико-химических свойств олигомеров и физико-механических свойств и токсичности древесностружечных плит.

Одним из условий получения ДСтП является полнота протекания реакций отверждения. Процесс отверждения характеризуется временем желатинизации и временем гелеобразования.